

1/9/2 .

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

013012254

WPI Acc No: 2000-184105/200017

XRAM Acc No: C00-057955

Polyisocyanate-polyaddition compounds useful for the preparation of hydrolysis resistant polyurethane foams are prepared in the presence of non-anhydride acid derivatives, which stabilize the polyurethanes against cleavage

Patent Assignee: BASF AG (BADI)

Inventor: ARLT A; KREYENSCHMIDT M; LORENZ R; TREULING U

Number of Countries: 028 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19838168	A1	20000224	DE 1038168	A	19980821	200017 B
EP 982336	A1	20000301	EP 99115956	A	19990813	200017
JP 2000154229	A	20000606	JP 99269163	A	19990818	200035
KR 2000017435	A	20000325	KR 9934742	A	19990821	200104
MX 9907758	A1	20000301	MX 997758	A	19990823	200123

Priority Applications (No Type Date): DE 1038168 A 19980821

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

DE 19838168	A1		8	C08G-018/34	
-------------	----	--	---	-------------	--

EP 982336	A1	G		C08G-018/62	
-----------	----	---	--	-------------	--

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT

LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

JP 2000154229	A		27	C08G-018/34	
---------------	---	--	----	-------------	--

KR 2000017435	A			C08G-018/70	
---------------	---	--	--	-------------	--

MX 9907758	A1			C07C-263/00	
------------	----	--	--	-------------	--

Abstract (Basic): DE 19838168 A1

NOVELTY - A polyisocyanate-polyaddition product is prepared by reaction of isocyanates (i) with compounds reactive to isocyanates in the presence of catalysts, propellants, additives and/or adjuvants, and (ii) at least one acid and/or at least one non-anhydride acid derivative.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for:

(1) A mixture containing (i) at least one isocyanate and (ii) at least one acid and/or non-anhydride acid derivative, in which (ii) is present in amount 0.01-20 wt.% on the wt. of mixture, and the acid groups or derivative groups of (ii) are present in molar excess to the amines optionally present in the mixture;

(2) A polyisocyanate-polyaddition product obtainable as above.

USE - The [acid and/or non-anhydride acid derivatives] are useful for the stabilization of the polyisocyanate-polyaddition product against cleavage of urethane and urea compounds (claimed), and for the production of polyurethane foams.

ADVANTAGE - S - The products, e.g. polyurethanes, are resistant to hydrolysis, and the process avoids some drawbacks of previous processes, e.g. catalyst blocking, and the surprising action of amine catalysts in strongly catalyzing the cleavage of urethane compounds as well as acceleration of the polyaddition reaction.

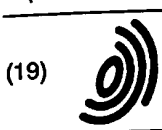
pp; 8 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Components: The (ii) in the mixture are: pyromellitic-, Bernstein-, maleic-, polymaleic-, or glutaric acid, which can contain different side groups, and also adipic-, dimethylol propionic-, glutamic-, and/or malonic acids. Foamed polyisocyanate-polyaddition products are obtained by reaction of isocyanates with compounds reactive to isocyanates in the presence of catalysts, etc. as above.

Title Terms: POLYADDITION; COMPOUND; USEFUL; PREPARATION; HYDROLYSIS; RESISTANCE; POLYURETHANE; FOAM; PREPARATION; PRESENCE; NON; ANHYDRIDE; ACID; DERIVATIVE; CLEAVE

Derwent Class: A25; A26



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 982 336 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
01.03.2000 Patentblatt 2000/09

(51) Int. Cl.⁷: **C08G 18/62**, **C08G 18/34**,
C08G 18/08, **C08K 5/09**,
C08J 9/00

(21) Anmeldenummer: 99115956.7

(22) Anmeldetag: 13.08.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 21.08.1998 DE 19838168

(71) Anmelder:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- Kreyenschmidt, Martin, Dr.
67551 Worms (DE)
- Art, Andreas
72474 Winterlingen (DE)
- Lorenz, Reinhard, Dr.
67117 Limburgerhof (DE)
- Treuling, Ulrich, Dr.
64625 Bensheim (DE)

(54) **Mischung enthaltend Isocyanate sowie organische und/oder anorganische Säuren und/oder Säurederivate**

(57) Mischung enthaltend Mischung enthaltend

(i) mindestens ein Isocyanat sowie

(ii) mindestens eine Säure und/oder mindestens ein
Säurederivat, das kein Säureanhydrid ist,

wobei (ii) in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezo-
gen auf das Gewicht der Mischung enthaltend ist und
die Säuregruppen bzw. derivatisierten Säuregruppen
von (ii) in einem molaren Überschuß zu gegebenenfalls
in der Mischung enthaltenden Aminen vorliegen.

EP 0 982 336 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf Mischungen enthaltend

5 (i) mindestens ein Isocyanat sowie

(ii) mindestens eine Säure und/oder mindestens ein Säurederivat, das kein Säureanhydrid ist, bevorzugt mindestens eine Carbonsäure und/oder ein Carbonsäurederivat, das kein Carbonsäureanhydrid ist,

10 wobei (ii) in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung enthaltend ist und die Säuregruppen bzw. die derivatisierten Säuregruppen von (ii) in einem molaren Überschuß zu gegebenenfalls in der Mischung enthaltenden Aminen vorliegen.

[0002] Des weiteren betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von gegebenenfalls Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln, derart herstellbare Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte und die Verwendung von den erfindungsgemäßen Säuren und/oder Säurederivaten, die keine Säureanhydride sind, in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten.

[0003] Die Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, Katalysatoren, die die Reaktion der gegenüber Isocyanaten reaktiven Stoffe mit Isocyanaten beschleunigen und gegebenenfalls Treibmittel, Zusatzstoffe, und/oder Hilfsmittel ist allgemein bekannt.

20 [0004] Wie auch andere Kunststoffe sind Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte Alterungsprozessen unterworfen, die im allgemeinen mit zunehmender Zeit zu einer Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften führen. Wesentliche Alterungseinflüsse sind beispielsweise Hydrolyse, Photooxidation und Thermooxidation, die zu Bindungsbrüchen in den Polymerketten führen. Bei Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, beispielsweise Polyurethanen, hat speziell die Einwirkung von Feuchtigkeit und noch verstärkt die Kombination von Feuchtigkeit und Temperatur eine hydrolytische Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen zur Folge.

[0005] DE-A 42 32 420 offenbart die Verwendung von α,β -ungesättigten Estercarboxylaten, die als Katalysatoren zusätzlich zu Aminen eingesetzt wurden, zur Herstellung von Polyurethanschaumstoffen, die eine verbesserte Stauchhärte und Reißdehnung aufweisen. Die olefinischen Doppelbindungen der Estercarboxylate sollen Amine durch eine Addition an die Doppelbindung abfangen. US 4 255 526 beschreibt den Einsatz von Aminosäuren bei der Herstellung von Polyurethanschaumstoffen zur Erhöhung der Stabilität hinsichtlich Feuchtigkeit und Hitze.

[0006] Nachteilig an diesen bekannten Lehren ist, daß die eingesetzten Stoffe relativ teuer sind und zudem nach dem Stand der Technik erst bei der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte zugegeben werden.

[0007] EP-A 711 799 beschreibt die Herstellung von Polyurethanformkörpern mit einem zelligen Kern und einer verdichteten Randzone, die in Gegenwart von polymeren Carbonsäuren oder deren Derivaten hergestellt werden, wobei die Polymere der gegenüber Isocyanaten reaktiven Komponente zugegeben werden. Die Aufgabe, die dieser Schrift zugrunde lag, war der Ersatz von Fluorchlorkohlenwasserstoffen als Treibmitteln und die Herstellung von Formkörpern mit einer verbesserten Haut. Das Problem der Alterungsprozesse bei Polyurethanen wird in dieser Schrift nicht angesprochen.

40 [0008] Häufig werden zur Herstellung von Polyurethansystemen Katalysatoren, beispielsweise organische Amine, eingesetzt, die bei einer Herstellung von Polyurethanschäumen bevorzugt sowohl die Treibreaktion, d.h. die Umsetzung der Isocyanatgruppen mit beispielsweise Wasser zur Bildung von Kohlendioxid, als auch die Vernetzungsreaktion zwischen alkoholischen Hydroxylgruppen und Isocyanaten zur Urethangruppe beschleunigen. Um das Fließvermögen und die Durchhärtung der Reaktionsmischungen zu verbessern, kann es insbesondere bei der Herstellung von geschäumten Polyurethanen vorteilhaft sein, die Amine blockiert durch Salzbildung mit einer organischen Säure, üblicherweise Ameisen-, Essig- oder Ethylhexansäure, einzusetzen. Während der Polyisocyanat-Polyadditionsreaktion unter Einwirkung der Reaktionswärme zerfallen die thermisch reversibel blockierten Katalysatoren, das katalytisch aktive Amin wird freigesetzt und die Vernetzungs- oder Schäumreaktion setzt erst nach ausreichender Start- und Steigzeit des Reaktionsgemisches verstärkt ein. Katalysatoren dieser Art werden in DE-A 28 12 256 beschrieben.

50 [0009] Nachteilig an diesem Einsatz von verzögert wirkenden Katalysatoren ist die Tatsache, daß diese Katalysatoren in einem äquimolaren Verhältnis von basischem Katalysator zu blockierender Säure eingesetzt werden und nach erfolgter Katalyse der Katalysator unblockiert in dem Polyisocyanat-Polyadditionsprodukt vorliegt. Auch ist anzumerken, daß die Katalysatoren meistens mit leichtflüchtigen Säuren blockiert werden und diese während der hohen Temperaturen des Verarbeitungsprozesses aus dem System verdampfen und für eine Blockierung des Katalysators nicht mehr vorliegen. Darüber hinaus können in den überwiegenden Fällen nicht ausschließlich blockierte Katalysatoren eingesetzt werden, weil ansonsten die Reaktion zu langsam wird, so daß niemals die gesamte Menge des im System verbleibenden Katalysators blockiert wird und sehr große Anteile freien Katalysators die Urethanspaltung katalysieren können.

[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es somit, eine Mischung zu entwickeln, die bei der Polyisocyanat-Polyadditionsreaktion zu Produkten mit einer verbesserten Stabilität gegen Alterungsprozesse, insbesondere gegen Hydrolyse, führt. Des weiteren sollte ein Stabilisator gefunden werden, der es ermöglicht, die Hydrolyse bei Polyetherurethanen zurückzudrängen und damit auch zu verhindern, daß aromatische Amine freigesetzt werden.

5 **[0011]** Diese Aufgabe konnte durch die eingangs beschriebenen Mischungen gelöst werden, die bevorzugt als Komponenten bei der Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten eingesetzt werden können.

ponenten bei der Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten eingesetzt werden können.

[0012] Es konnte überraschend festgestellt werden, daß ein bei einer Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten anwesender aminischer Katalysator nicht nur die Polyadditionsreaktion, d.h. die Bildung von Urethangruppen beschleunigt, sondern nach erfolgter Polyadditionsreaktion auch und verstärkt die Spaltung der Urethanbindungen katalysiert. Dies gilt insbesondere bei einer Lagerung der Polyisocyanat-Produkten unter feuchten und warmen Bedingungen und wird durch die Tatsache verstärkt, daß der Katalysator nach der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte nicht mehr blockiert und damit aktiv vorliegt. Die Spaltung der Urethanbindung führt nicht nur zu einer Verschlechterung der Eigenschaften der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, sondern kann auch zur Bildung von Aminen führen, die unerwünscht sind.

15 **[0013]** Aufgrund des erfindungsgemäßen Einsatzes von (ii) mindestens einer Säure und/oder einem Säurederivat, das kein Säureanhydrid ist, erreicht man, daß die Säuren die gegebenenfalls in den Produkten enthaltenen aminischen Katalysatoren beispielsweise durch Protonierung blockieren und somit eine Rückspaltung der Urethan- und/oder Harnstoffbindungen verhindert wird.

stoffbindungen verhindert wird.

20 **[0014]** Die Säuren und/oder Säurederivate bzw. die erfindungsgemäßen Mischungen werden somit in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zur Stabilisierung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, insbesondere Polyurethane, gegen eine Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen verwendet, beispielsweise durch Blockierung von aminischen Katalysatoren durch Protonierung der Katalysatoren. Zudem können die Säuren in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zur Blockierung der Aminogruppen in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten Verwendung finden.

25 **[0015]** Die Diffusion von Aminen aus den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten und die Rückspaltung der Endgruppen
bindung beispielsweise durch in den Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten vorhandene aminische Katalysatoren kann
damit erfindungsgemäß vermindert kann.

[0016] Überraschend konnte festgestellt werden, daß (ii) in Mischung mit Isocyanaten bei Raumtemperatur, d.h. 25°C

stabil sind und die Isocyanatgruppen nicht oder nicht wesentlich mit (ii) reagieren.

[0017] Die erfindungsgemäßen sauren und/oder Säurederivate, die keine Säureanhydride sind, bzw. Mischungen kann man bevorzugt zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten nach allgemein bekannten Verfahren durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von gegebenenfalls Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln einsetzen. Als Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte können beispielsweise kompakte oder zellige, beispielsweise mikrozellige, weiche, halbharte oder harte Polyurethanschäume, thermoplastische polyurethane, oder Polyurethanelastomere nach üblichen Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Mischungen hergestellt werden. Bevorzugt setzt man die erfindungsgemäßen Mischungen in Verfahren zur Herstellung von Polyurethanelastomeren oder geschäumten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten, insbesondere Polyurethanweichschaumstoffen, durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln ein.

[0018] Als Isocyanate kommen in den erfindungsgemäßen Mischungen beispielsweise nachfolgend beschriebene

40 **Verbindungen in Frage:**
[0019] Als Isocyanate können die an sich bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen und vorzugsweise aromatischen organischen Isocyanate, bevorzugt multifunktionellen, besonders bevorzugt Diisocyanate, eingesetzt werden.

setzt werden.

[0020] Im einzelnen seien beispielhaft genannt: Alkylendiisocyanate mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie 1,12-Dodecandiisocyanat, 2-Ethyl-tetramethylen-diisocyanat-1,4,2-Methylpentamethylen-diisocyanat-1,5, Tetra-

methylen-diisocyanat-1,4 und vorzugsweise Hexamethylen-diisocyanat-1,6; cycloaliphatische Diisocyanate, wie Cyclo-

hexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-

isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophoron-diisocyanat), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylen-diisocyanat sowie die entspre-

chenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,2'- und 2,4 '-Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isome-

rengemische, aromatische Di- und Polyisocyanate, wie z.B. 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat (TDI) und die

entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat (MDI) und die entsprechenden

Isomerengemische, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), Mischungen aus 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten,

Mischungen aus NDI und 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diisocyanatodiphenyl

(TODI), Mischungen aus TODI und 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanaten, Polyphenyl-polymethylen-poly-

isocyanate, Mischungen aus 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanaten und Polyphenylpolymethylenpolyiso-

cyanaten (Roh-MDI) und Mischungen aus Roh-MDI und Toluylen-diisocyanaten. Die organischen Di- und

Polyisocyanate können einzeln oder in Form ihrer Mischungen eingesetzt werden.

[0021] Häufig werden auch sogenannte modifizierte mehrwertige Isocyanate, d.h. Produkte, die durch chemische

Umsetzung organischer Di- und/oder Polyisocyanate erhalten werden, verwendet. Beispielhaft genannt seien Ester-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-, Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretdion- und/oder Urethangruppen enthaltende Di- und/oder Polyisocyanate. Im einzelnen kommen beispielsweise in Betracht: Urethangruppen enthaltende organische, vorzugsweise aromatische Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, modifiziertes 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, modifizierte 4,4'- und 2,4'-Diphenylmethan-diisocyanatmischungen, modifiziertes NDI, modifiziertes TODI, modifiziertes Roh-MDI und/oder 2,4-Toluylendiisocyanat, wobei als Di- bzw. Polyoxyalkylenglykole, die einzeln oder als Gemische eingesetzt werden können, beispielsweise genannt seien: Diethylen-, Dipropylenglykol, Polyoxyäthylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxypropylen-polyoxyäthylen-glykole, -triöle und/oder -tetrole. Geeignet sind auch NCO-Gruppen enthaltende Prepolymere mit NCO-Gehalten von 25 bis 3,5 Gew.-%, vorzugsweise von 21 bis 14 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, hergestellt aus beispielsweise Polyester- und/oder vorzugsweise Polyether-polyolen und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, TODI, Mischungen aus NDI und Isomeren des MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanaten oder Roh-MDI. Bewährt haben sich ferner flüssige, und Carbodiimidgruppen und/oder Isocyanuratringer enthaltende Polyisocyanate mit NCO-Gehalten von 33,6 bis 15, vorzugsweise 31 bis 21 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht, z.B. auf Basis von 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat, NDI, TODI und/oder 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat.

Es ist insbesondere bei unmodifizierten organischen Polyisocyanaten

[0022] Die modifizierten Polyisocyanate können miteinander oder mit unmodifizierten organischen Polyisocyanaten wie z.B. 2,4'-, 4,4'-Diphenyl-methan-diisocyanat, NDI, TODI, Roh-MDI, 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanat gegebenfalls gemischt werden.

[0023] Bevorzugt werden als Isocyanate in den erfindungsgemäßen Mischungen bzw. Verfahren 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Tolylendiisocyanat, NDI, Hexamethylen-diisocyanat und/oder Isophorondiisocyanat Einsatz, wobei diese Isocyanate sowohl in beliebigen Mischungen als auch wie bereits beschrieben modifiziert eingesetzt werden können. Prinzipiell ist jedoch die Wirksamkeit von (ii) unabhängig vom eingesetzten Isocyanat.

[0024] Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen mit üblicherweise mindestens zwei reaktiven Wasserstoffatomen, üblicherweise Hydroxyl- und/oder Aminogruppen, werden zweckmäßigerweise solche mit einer Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 6, und einem Molekulargewicht von üblicherweise 60 bis 10000, verwendet. Bewährt haben sich z.B. Polyether-polyamine und/oder vorzugsweise Polyole ausgewählt aus der Gruppe der Polyether-polyole, Polyester-polyole, Polythioether-polyole, Polyester-amide, hydroxylgruppenhaltigen Polyacetale und hydroxylgruppenhaltigen aliphatischen Polycarbonate oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Polyole. Vorzugsweise Anwendung finden Polyester-polyole und/oder Polyether-polyole, die nach bekannten Verfahren hergestellt werden können.

[0025] Die Polyester-polyole besitzen vorzugsweise eine Funktionalität von 2 bis 4, insbesondere 2 bis 3, und ein Molekulargewicht von üblicherweise 500 bis 3000, vorzugsweise 1200 bis 3000 und insbesondere 1800 bis 2500.

[0026] Die Polyether-polyole, besitzen eine Funktionalität von vorzugsweise 2 bis 6 und üblicherweise Molekulargewichte von 500 bis 8000.

[0027] Als Polyether-polyole eignen sich beispielsweise auch polymermodifizierte Polyether-polyole, vorzugsweise Pfropf-polyether-polyole, insbesondere solche auf Styrol- und/oder Acrylnitrilbasis, die durch in situ Polymerisation von Acrylnitril, Styrol oder vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril hergestellt werden können.

[0028] Die Polyether-polyole können ebenso wie die Polyester-polyole einzeln oder in Form von Mischungen verwendet werden. Ferner können sie mit den Pfropf-polyether-polyolen oder Polyester-polyolen sowie hydroxylgruppenhaltigen Polyesteramiden, Polyacetalen, Polycarbonaten und/oder Polyether-polyaminen gemischt werden.

gen Polyesteramiden, Polyacetalen, Polycarbonaten und/oder Polyether-polyaminen gemischt werden. Als Polyolkomponenten werden dabei für Polyurethanhartschaumstoffe, die gegebenenfalls Isocyanuratstrukturen aufweisen können, hochfunktionelle Polyole, insbesondere Polyetherpolyole auf Basis hochfunktioneller Alkohole, Zuckeralkohole und/oder Saccharide als Startermoleküle, für flexible Schäume 2- und/oder 3-funktionelle Polyether- und/oder Polyesterpolyole auf Basis Glycerin und/oder Trimethylolpropan und/oder Glykolen als Startermoleküle bzw. zu veresternde Alkohole eingesetzt. Die Herstellung der Polyetherpolyole erfolgt dabei nach einer bekannten Technologie. Geeignete Alkylenoxide zur Herstellung der Polyole sind beispielsweise Tetrahydrofuran, 1,3-Propylenoxid, 1,2- bzw. 2,3-Butylenoxid, Styroloxid und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischungen verwendet werden. Bevorzugt werden Alkylenoxide verwendet, die zu primären Hydroxylgruppen in dem Polyol führen. Besonders bevorzugt werden als Polyole solche eingesetzt, die zum Abschluß der Alkoxymylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert wurden und damit primäre Hydroxylgruppen aufweisen. Zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanen verwendet man bevorzugt Polyole mit einer Funktionalität von 2 bis 2,2 und keine Vernetzungsmittel.

[0030] Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen können des weiteren Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel verwendet werden. Beispielsweise zur Modifizierung der mechanischen Eigenschaften der mit diesen Substanzen hergestellten Polysocyanat-Polyadditionsprodukte, z.B. der Härte, kann sich der Zusatz von Kettenverlängerungsmitteln, Vernetzungsmitteln oder gegebenenfalls auch Gemischen davon als vorteilhaft erweisen. Als Kettenverlängerungsmittel sind Verbindungen mit einer Funktionalität von 2 bis 2,2 und keine Vernetzungsmittel.

verlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel können Wasser, Diöle und/oder Triöle mit Molekulargewichten von 60 bis <500, vorzugsweise von 60 bis 300 verwendet werden. In Betracht kommen beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Diöle mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylenglykol, Propandiol-1,3, Decandiol-1,10, o-, m-, p-Dihydroxycyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol und vorzugsweise Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und Bis-(2-hydroxy-ethyl)-hydrochinon, Triöle, wie 1,2,4-, 1,3,5-Trihydroxy-cyclohexan, Glycerin und Trimethylolpropan und niedermolekulare hydroxylgruppenhaltige Polyalkylenoxide auf Basis Ethylen- und/oder 1,2-Propylenoxid und Diölen und/oder Triölen als Startermoleküle.

[0031] Sofern zur Herstellung der Polysisocyanat-Polyadditionsprodukte Kettenverlängerungsmittel, Vernetzungsmittel oder Mischungen davon Anwendung finden, kommen diese zweckmäßigerweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gegenüber den Isocyanaten reaktiven Verbindungen zum Einsatz, wobei thermoplastische Polyurethane bevorzugt ohne Vernetzungsmittel hergestellt werden.

zum Einsatz, wobei thermoplastische Polyurethane bevorzugt ohne Vernetzungsmittel hergestellt werden können.

[0032] Als (ii) können organische oder anorganische Säure und/oder Säurederivate, beispielsweise Säurehalogenide, oder auch Polysäuren, eingesetzt werden, bevorzugt Carbonsäuren, beispielsweise aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Carbonsäuren mit üblicherweise 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 2, Carboxylgruppen. Als Carbonsäuren können auch Copolymere aus Carbonsäuren und unterschiedlichsten Alkenen eingesetzt werden. Die Verbindungen (ii) weisen üblicherweise ein Molekulargewicht von 60 bis 1000000 auf. Beispielsweise seien genannt: Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Pentansäure, Hexansäure, Heptansäure, Oktansäure, Dimethylolpropionsäure, Adipinsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure, Methylenmalonsäure, Trimellithsäure, 4,4'-Ethylen-glykol-bis-anhydrotrimellithsäure, 4,4'-(2-Acetyl-1,3-glycerin)bis-anhydrotrimellithsäure, Decandionsäure, Dodecandionsäure, Azelainsäure, Pimelinsäure, Brassylsäure, Citraconsäure, Itaconsäure, Naphthalin-1,8-dicarbonsäure, Naphthalin-1,2-dicarbonsäure, Chlorendicsäure, 1,2,3,6-Tetrahydrophthalssäure, Mellophansäure, Benzol-1,2,3,4-tetracarbonsäure, Benzol-1,2,3-tricarbonsäure, Benzoesäure, Diphenyl-3,3'-4,4'-tetracarbonsäure, Diphenyl-2,2'-3,3'-tetracarbonsäure, Naphthalin-1,2,3,4-tetracarbonsäure, Naphthalin-1,2,4,5-tetracarbonsäure, Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure, Naphthalin-2,3,6,7-tetracarbonsäure, Naphthalin-1,2,4,5,6-tetracarbonsäure, Decahydronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure, 4,8-Dimethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydronaphthalin-1,2,5,6-tetracarbonsäure, 2,6-Dichloronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure, 2,7-Dichloronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure, 2,3,6,7-Tetrachloronaphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure, Phenanthren-1,3,9,10-tetracarbonsäure, Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure, Bis(2,3-dicarboxyphenyl)methan, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)methan, 1,1-Bis(2,3-dicarboxyphenyl)ethan, 1,1-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)ethan, 2,2-Bis(2,3-dicarboxyphenyl)propan, 2,2-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)propan, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)sulfon, Bis(3,4-dicarboxyphenyl)ether, Ethylentetracarbonsäure, Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure, Cyclopentan-1,2,3,4-tetracarbonsäure, Pyrrolidin-2,3,4,5-tetracarbonsäure, Pyrazin-2,3,5,6-tetracarbonsäure, Mellithsäure, Thiophen-2,3,4,5-tetracarbonsäure, Benzophenon-3,3',4,4'-tetracarbonsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, Pyromellitsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure und/oder Terephthalsäure, Benzoesäure, Phenylessigsäure, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Cyclohexylalkansäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Poly-maleinsäure, Säuren auf der Basis von Addukten der Maleinsäure mit Styrol, Dodecenylnbernsteinsäure, Säuren auf der Basis von Copolymeren aus Säuren und beliebigen weiteren Monomeren, wie Isobuten und Maleinsäure, Poly-(ethylen-co-acrylsäurebutylester comaleinsäure) und/oder Poly-(styrol-co-maleinsäure).

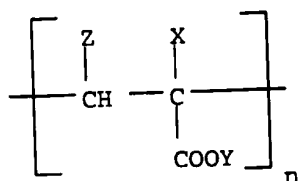
[0033] Als Comonomere, die mit den ungesättigten Carbonsäuren bzw. Carbonsäureanhydriden copolymerisierbar sind, können beispielsweise Verwendung finden:

40 sind, können beispielsweise Verwendung finden:
[0034] Olefine wie z.B. Ethylen, Propylen, n-Butylen, Isobutylen und Diisobuten, Vinylalkylether, wie z.B. Vinylmethyl-, Vinylethyl-, Vinylpropyl-, Vinylisopropyl-, Vinylbutyl-, Vinylisobutyl- und Vinyl-tert.-butylether, Vinylaromaten, wie z.B. Styrol und „Methylstyrol, Furan und 2-Methylfuran, Diketen, Acryl- und Methacrylsäurederivate, beispielsweise (Meth)acrylamid, (Meth)acrylnitril, Alkyl(meth)acrylate, wie z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat und Tert.-butyl (meth)acrylat, Hydroxyalkyl(meth)acrylate, wie z.B. Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat und Hydroxisobu-
45 tyl(meth)acrylat, Vinylcarbonsäureester, wie z.B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylbutyrat und Vinylpivalat und andere vinylgruppenhaltige Monomere wie z.B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylmethylacetamid und N-Vinylimidazol.

[0035] In Frage kommen des weiteren organische Polysäuren, die die folgende Struktureinheit aufweist:

50

55



mit

n: eine ganze Zahl der Zahlenmenge von einschließlich 2 bis einschließlich 2600;

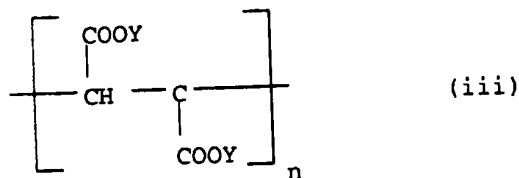
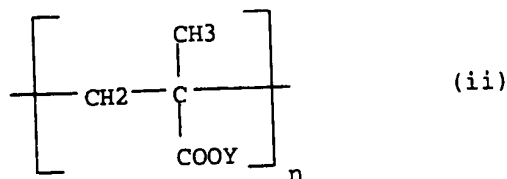
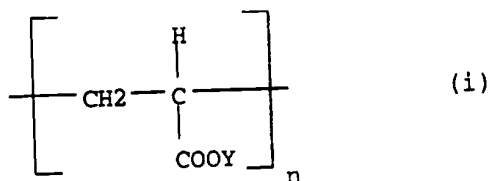
X: H oder geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt H, Methyl, Ethyl;

Y: H;

Z: H oder -COOY.

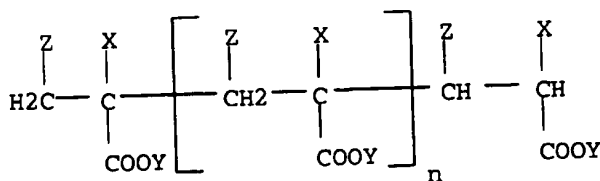
[0036] Bevorzugt beträgt n in den dargestellten Formeln für die organischen Polysäuren 26 bis 1000, besonders bevorzugt 60 bis 400. Bevorzugt werden in den Mischungen als Polysäuren Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäuren Polymere der Maleinsäure und/oder Copolymerisate hergestellt mit mindestens zwei der folgenden Säuren: Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure eingesetzt. Die Polysäuren können beispielsweise nach allgemein bekannten Polymerisationsverfahren aus den bekannten Ausgangsstoffen, beispielsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder Maleinsäure hergestellt werden. Benachbart zu der erfindungsgemäßen Struktureinheit, beispielsweise an den Enden der Polysäure, können übliche Struktureinheiten eingesetzt werden, wie sie beispielsweise bei einer anionischen oder radikalischen Polymerisation, beispielsweise durch den Einsatz von Initiatorverbindungen, von ungesättigten Carbonsäuren entstehen.

[0037] Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Polysäure mindestens eine der folgenden Struktureinheiten (i), (ii) und/oder (iii) auf, wobei auch Polysäuren, die als Copolymerisate mindestens 2 unterschiedliche Struktureinheiten der folgenden Struktureinheiten aufweisen, möglich sind:



wobei n und Y die bereits genannten Bedeutungen haben. Die erfindungsgemäßen Polysäuren können die angegebenen Struktureinheiten in Form von Blöcken (Blockpolymerisate) als auch statistisch verteilt enthalten.

[0038] Beispielsweise kann mindestens eine Polysäure der folgenden allgemeinen Formel eingesetzt werden: mit



n: eine ganze Zahl der Zahlenmenge von einschließlich 0 bis einschließlich 2600;

X: H oder geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt H, Methyl, Ethyl;

Y: H;

Z: H oder -COOY.

[0039] Die Verbindung(en) (ii) können als Säuren, d.h. protoniert, eingesetzt werden.

[0040] Bevorzugt werden als (ii) folgende Verbindungen eingesetzt: Pyromellitsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Polymaleinsäure, Glutarsäure, die auch unterschiedlichste Seitengruppen enthalten können, Adipinsäure, Dimethylolpropionsäure, Glutaminsäure und/oder Malonsäure.

[0041] Besonders bevorzugt sind im allgemeinen solche Säuren, die sich gut in (i) lösen.

[0042] Die erfindungsgemäßen Verbindungen (ii) können in der Mischung zumindest teilweise deprotoniert und als Salz mit den gegebenenfalls enthaltenen, zumindest teilweise protonierten Aminen vorliegen, wobei aufgrund des molaren Überschusses an (ii) zumindest ein Teil von (ii) frei vorliegt. Durch eine allgemein bekannte Wärmebehandlung bei der Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte bzw. durch die Reaktionswärme bei dieser Herstellung können die organischen Amine zumindest teilweise freigesetzt werden und ihre katalytische Aktivität entfalten, werden aber bevorzugt nach der Katalyse wieder von den Säuren blockiert.

[0043] Als gegebenenfalls in den Mischungen vorliegende Amine sind beispielsweise folgende Verbindungen zu nennen:

[0044] Organische Amine, beispielsweise Triethylamin, Triethylendiamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butandiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-hexan-1,6-diamin, Dimethylcyclohexylamin, Pentamethyldiisopropyltriamin, Pentamethyldiethyltriamin, 3-Methyl-6-dimethylamino-3-azapentol, Dimethylaminopropylamin, 1,3-Bisdimethylaminobutan, Bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether, N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, 2-Dimethylamino-ethoxy-ethanol, Dimethylethanolamin, Tetramethylhexamethyldiamin, Dimethylamino-N-methyl-ethanolamin, N-Methylimidazol, N-Formyl-N,N'-dimethylbutylendiamin, N-Dimethylaminoethylmorpholin, 3,3'-Bis-dimethylamino-di-n-propylamin und/oder 2,2'-Dipiparazin-diisopropylether, Dimethylpiparazin, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)ethyldiamin und/oder Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, oder Mischungen enthaltend mindestens zwei der genannten Amine, wobei auch höhermolekulare tertiäre Amine, wie sie beispielsweise in DE-A 28 12 256 beschrieben sind, möglich sind. Bevorzugt können tertiäre aliphatische und/oder cycloaliphatische Amine in den Mischungen in den Mischungen enthaltend sein, besonders bevorzugt Triethylendiamin.

[0045] Der molare Überschuss der Säuregruppen bzw. der derivatisierten Säuregruppen zu gegebenenfalls in den erfindungsgemäßen Mischungen enthaltenen Aminen beträgt bevorzugt mindestens 2:1, besonders bevorzugt mindestens 10:1, insbesondere mindestens 100:1. Selbst nach einer teilweisen Umsetzung der (derivatisierten) Carbonsäuregruppen von (ii) mit den Isocyanatgruppen von (i) liegt in der erfindungsgemäßen Mischung bevorzugt eine molarer Überschuss von den (derivatisierten) Säuregruppen von (ii) gegenüber den gegebenenfalls enthaltenen Aminen vor.

[0046] Zusätzlich zu (i) und (ii) können die Mischungen Treibmittel, Zusatzstoffe, Hilfsmittel und/oder Katalysatoren, beispielsweise solche, die die Reaktion der gegenüber Isocyanaten reaktiven Stoffe mit Isocyanaten, beispielsweise die Treib- und/oder Vernetzungsreaktion, beschleunigen, enthalten.

[0047] Als Treibmittel können gegebenenfalls, bevorzugt zur Herstellung von geschäumten Polyurethanen, allgemein bekannte Treibmittel, wie z.B. Stoffe, die einen Siedepunkt unter Normaldruck im Bereich von -40°C bis 120°C besitzen, Gase und/oder feste Treibmittel und/oder Wasser in üblichen Mengen eingesetzt werden, beispielsweise Kohlendioxid,

Alkane und oder Cycloalkane wie beispielsweise Isobutan, Propan, n- oder iso-Butan, n-Pentan und Cyclopentan, Ether wie beispielsweise Diethylether, Methylisobutylether und Dimethylether, Stickstoff, Sauerstoff, Helium, Argon, Lachgas, halogenierte Kohlenwasserstoffe und/oder teilhalogenierte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Trifluormethan, Monochlortrifluorethan, Difluorethan, Pentafluorethan, Tetrafluorethan oder Mischungen, die mindestens zwei der beispielhaft genannten Treibmittel enthalten.

[0048] Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Flammschutzmittel, Hydrolyseschutzmittel, fungistatische und bakterio-
statisch wirkende Substanzen genannt.

[0049] Als Katalysatoren kommen allgemein übliche Verbindungen in Betracht, beispielsweise organische Metallverbindungen, vorzugsweise organische Zinnverbindungen, wie Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutylzinnndiacetat, Dibutylzinnlaurat, Dibutylzinnmaleat und Dioctylzinnndiacetat. Des Weiteren können als Katalysatoren für diesen Zweck übliche organische Amine eingesetzt werden, beispielsweise Triethylamin, Triethylendiamin, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethylbutandiamin, N,N,N',N'-Tetramethylhexan-1,6-diamin, Dimethylcyclohexylamin, Pentamethyldipropylendiamin, 1,3-Bisdimethylaminobutan, thylendiethylendiamin, 3-Methyl-6-dimethylamino-3-azapentol, Dimethylaminopropylamin, 1,3-Bisdimethylaminomorpholin, 2-Dimethylamino-Bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether, N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, N-Ethoxyethanol, Dimethylethanolamin, Tetramethylhexamethylendiamin, Dimethylamino-N-methyl-ethanolamin, N-Methylimidazol, N-Formyl-N,N'-dimethylbutylendiamin, N-Dimethylaminoethylmorpholin, 3,3'-Bis-dimethylamino-di-n-propylamin und/oder 2,2'-Diparazindiisopropylether, Dimethylparazin, N,N'-Bis-(3-aminopropyl)ethylendiamin und/oder Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, oder Mischungen enthaltend mindestens zwei der genannten Amine, wobei auch höhermolekulare tertiäre Amine, wie sie beispielsweise in DE-A 28 12 256 beschrieben sind, möglich sind. Bevorzugt können tertiäre aliphatische und/oder cycloaliphatische Amine in den Mischungen in den Mischungen enthalten sein, besonders bevorzugt Triethylendiamin.

[0050] Die erfindungsgemäßen Mischungen werden bevorzugt zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte, beispielsweise kompakten oder zelligen, beispielsweise mikrozelligen, thermoplastischen oder vernetzten, harten, halbharten oder weichen, elastischen oder unelastischen Polyurethanen eingesetzt.

[0051] Die Ausgangsstoffe für die Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte sind beispielhaft bereits beschrieben worden. Üblicherweise werden die organischen Polyisocyanate und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 60 bis 10000 g/mol in solchen Mengen zur Umsetzung gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome der gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen 0,5 bis 5 : 1 vorzugsweise 0,9 bis 3 : 1 und insbesondere 0,95 bis 2 : 1 beträgt.

[0052] Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, daß die Polyurethane zumindest teilweise Isocyanuratgruppen gebunden enthalten. In diesen Fällen kann ein Verhältnis von NCO-Gruppen der Polyisocyanate zur Summe der reaktiven Wasserstoffatome von 1,5 bis 60 : 1, vorzugsweise 1,5 bis 8 : 1 bevorzugt gewählt werden.

[0053] Die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte können beispielsweise nach dem one-shot Verfahren, oder dem bekannten Prepolymer-Verfahren hergestellt werden, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdruck-Technik in offenen oder geschlossenen Formwerkzeugen, Reaktorischextrudern oder Bandanlagen. Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, die Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte nach dem Zweikomponentenverfahren herzustellen und die gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen und gegebenenfalls die Katalysatoren, Treibmittel und/oder Hilfs- und/oder Zusatzstoffe in der A-Komponente zu vereinigen und als B-Komponente die Isocyanate und Katalysatoren und/oder Treibmittel einzusetzen. Die Komponente (ii) wird erfindungsgemäß der B-Komponente zugegeben.

[0054] In dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte setzt man (ii) bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Summe von (i) und der eingesetzten Isocyanate, ein.

[0055] Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele dargestellt werden.

[0056] Polyurethanweichschäumstoffe wurden mit der folgenden Rezeptur hergestellt, wobei in den einzelnen Beispielen die in der Tabelle 1 angegebenen Zusätze an Carbonsäuren der Isocyanatkomponente (B-Komponente) vor dem Vermischen mit der Polykomponente (A-Komponente) zugesetzt wurden. Zum Vergleich wurden Schäumstoffe ohne Zugabe von Säuren hergestellt.

A-Komponente:

[0057]

97 Gew. -Teile eines Polyetherpolyalkohols mit einer Hydroxylzahl von 28 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 2,3 hergestellt mit einem Ethylenoxid zu Propylenoxid-Verhältnis von 14 : 86,

EP 0 982 336 A1

3 Gew.-Teile eines Polyetherpolyalkohols mit einer Hydroxylzahl von 42 mg KOH/g, einer mittleren Funktionalität von 3 hergestellt mit einem Ethylenoxid zu Propylenoxid-Verhältnis von 30 : 70,

3,31 Gew.-Teile Wasser,

0,8 Gew.-Teile Aminopropylimidazol,

0,6 Gew.-Teile Dimethylaminodiglykol und

0,5 Gew.-Teile eines Stabilisators (Tegostab® B 8631, Goldschmidt)

B-Komponente:

[0058] Mischung aus einem Polymer-MDI (Gewichtsanteil 50 %) und einem difunktionellem MDI-Gemisch (Gewichtsanteil 50 %) mit einem NCO-Gehalt von 32,7 %.

Tabelle 1

Beispiel	Verbindung (ii), Gew.-% in B-Komponente
1	Adipinsäure, 1,0 Gew.-%
2	Dimethylolpropionsäure, 2,0 Gew.-%
3	Glutaminsäure, 2,0 Gew.-%

[0059] Die Herstellung der Weichsehaumstoffe erfolgte derart, daß man 750 g A-Komponente bei Raumtemperatur in einem 5 l Eimer bei einer Kennzahl von 100 mit 393 g B-Komponente mit einem Rührwerk vermischt, die aufschäumende Mischung bei Erreichen der Startzeit in eine auf 53 °C temperierte Aluminiumform mit den Abmessungen 40x40x10 cm goß, die Form verschloß und nach Erreichen der Gelzeit den Weichschaum entformte.

[0060] Die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethanschaumstoffe hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften direkt nach der Herstellung sowie nach einer Lagerung von 3 Tagen bei 90 °C und 90 % rel. Luftfeuchtigkeit im Vergleich zu Weichschaumstoffen, die mit den angegebenen A- und B-Komponenten ohne Zusatz von Verbindungen gemäß Tabelle 1 hergestellt worden waren, untersucht. Die hervorragenden Eigenschaften, insbesondere die deutlich gesteigerte Stabilität der erfindungsgemäßen Schaumstoffe sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Beispiel	DVR	RPE	Stauchhärte	Zugfestigkeit	Dehnung
Vergleich o.L.	4,1	68,5	5,1	95	96
Vergleich m.L.	15,6	49,3	3,8	59	105
1 o.L.	4,3	69,3	5,4	94	94
1 m.L.	6,4	62,2	4,7	101	95
2 o.L.	5,7	68,2	6,0	87	75
2 m.L.	8,9	62,3	4,7	73	79
3 m.L.	4,7	61,3	5,3	93	94
o.L.: ohne Lagerung m.L.: mit Lagerung DVR: Druckverformungsrest, angegeben in [%], gemessen nach DIN 53572 RPE: Rückprallelastizität, angegeben in [%], gemessen nach DIN 53573 Stauchhärte: angegeben in [kPa], gemessen nach DIN 53577 bei 40 % Verformung Zugfestigkeit: angegeben in [kPa], gemessen nach DIN 53571 Dehnung: angegeben in [%], gemessen nach DIN 53571					

Patentansprüche

1. Mischung enthaltend

(i) mindestens ein Isocyanat sowie

(ii) mindestens eine Säure und/oder mindestens ein Säurederivat, das kein Säureanhydrid ist,

wobei (ii) in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung enthaltend ist und die Säuregruppen bzw. derivatisierten Säuregruppen von (ii) in einem molaren Überschuß zu gegebenenfalls in der Mischung enthaltenden Aminen vorliegen.

2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß (ii) in einer Menge von 0,1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Mischung enthaltend ist.

3. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als (ii) Pyromellitsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Polymaleinsäure, Glutarsäure, die auch unterschiedlichste Seitengruppen enthalten können, Adipinsäure, Dimethylolpropionsäure, Glutaminsäure und/oder Malonsäure enthaltend ist.

4. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von gegebenenfalls Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Mischungen nach Anspruch 1 durchführt.

5. Verfahren zur Herstellung von geschäumten Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten durch Umsetzung von Isocyanaten mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen in Gegenwart von Katalysatoren, Treibmitteln, Zusatzstoffen und/oder Hilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Mischungen nach Anspruch 1 durchführt.

6. Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 4 oder 5.

7. Verwendung von Säuren und/oder Säurederivaten, die keine Säureanhydride sind, in Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten zur Stabilisierung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte gegen eine Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 5956

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch
X	US 4 574 793 A (LEE KYU-WANG ET AL) 11. März 1986 (1986-03-11) * Seite 3, Zeile 4 - Seite 5, Zeile 51 * * Ansprüche 1,2 *	1,2,4,6,7
X	EP 0 856 551 A (AIR PROD & CHEM) 5. August 1998 (1998-08-05) * Seite 1, Zeile 11 - Seite 3, Zeile 13 * * Ansprüche 5,6 * * Beispiel 1 *	1,2,7
X	DE 42 15 873 A (HENKEL KGAA) 18. November 1993 (1993-11-18) * Seite 2, Zeile 21 - Seite 3, Zeile 16 * * Beispiel 1; Tabelle 1 *	1
X	US 5 175 349 A (ENGELS HANS-WILHELM ET AL) 29. Dezember 1992 (1992-12-29) * Seite 1, Zeile 50 - Seite 2, Zeile 39 * * Beispiel 2 *	1
A	US 3 969 288 A (CENKER MOSES ET AL) 13. Juli 1976 (1976-07-13) * Spalte 2, Zeile 56 - Spalte 4, Zeile 30 * * Beispiele II,V *	1,2,4-6
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	15. November 1999	Neugebauer, U
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>		

EPO FORM 1503 03 82 (P4/C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 5956

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 15-11-1999.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-11-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4574793 A	11-03-1986	AT 58287 T	15-11-1990
		AU 589154 B	05-10-1989
		AU 5260786 A	23-07-1987
		EP 0192701 A	03-09-1986
		JP 2672086 B	05-11-1997
		JP 62172008 A	29-07-1987
		WO 8601397 A	13-03-1986
EP 0856551 A	05-08-1998	AU 5271998 A	06-08-1998
		CA 2227817 A	30-07-1998
		CN 1190106 A	12-08-1998
		JP 10212273 A	11-08-1998
DE 4215873 A	18-11-1993	DE 59309478 D	29-04-1999
		WO 9323367 A	25-11-1993
		EP 0640071 A	01-03-1995
		JP 7506578 T	20-07-1995
		US 5645763 A	08-07-1997
US 5175349 A	29-12-1992	DE 4007074 A	12-09-1991
		DE 4041516 A	25-06-1992
		AU 642212 B	14-10-1993
		AU 7209091 A	12-09-1991
		CA 2037085 A	08-09-1991
		DE 59101819 D	14-07-1994
		EP 0445608 A	11-09-1991
		ES 2055472 T	16-08-1994
		JP 2890069 B	10-05-1999
		JP 6092925 A	05-04-1994
		CH 681805 A	28-05-1993
US 3969288 A	13-07-1976	AU 496805 B	02-11-1978
		AU 8469075 A	17-03-1977
		BE 833849 A	26-03-1976
		CA 1066843 A	20-11-1979
		DE 2543704 A	08-04-1976
		FR 2286840 A	30-04-1976
		GB 1516371 A	05-07-1978
		IT 1047593 B	20-10-1980
		JP 51076394 A	01-07-1976
		NL 7511412 A	06-04-1976
		ZA 7505717 A	25-08-1976

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82